

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-119945

(43)Date of publication of application : 12.05.2005

(51)Int.Cl.

C04B 35/49
H01L 41/187
H01L 41/22
H01L 41/24

(21)Application number : 2004-241632

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 20.08.2004

(72)Inventor : AZUMA TOMOHISA
HIROSE MASAKAZU

(30)Priority

Priority number : 2003331915 Priority date : 24.09.2003 Priority country : JP

(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric ceramic composition suitably used as a resonator and having excellent heat resistance.

SOLUTION: The piezoelectric ceramic composition includes a perovskite compound containing Pb, Zr and Ti as main components, wherein a change ΔF_0 in oscillation frequency F_0 between before and after receiving thermal shock from the outside is $\leq 0.10\%$ in the absolute value. The composition of the piezoelectric ceramic composition is expressed by $\text{Pb} \alpha [(\text{Mn}^{1/3}\text{Nb}^{2/3})_x \text{Ti}_y \text{Zr}_z] \text{O}_3$, where it is desirable that $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$, $0.02 \leq x \leq 0.15$, $0.48 \leq y \leq 0.62$ and $0.30 \leq z \leq 0.50$.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

It is a piezoelectric-ceramics constituent containing a perovskite compound which uses Pb, Zr, and Ti as the main ingredients,

A piezoelectric-ceramics constituent, wherein the rate of change ΔF_0 of the next oscillating frequency F_0 is 0.10% or less in an absolute value before receiving a thermal shock from the outside and.

[Claim 2]

The piezoelectric-ceramics constituent according to claim 1 characterized by including Mn and/or Nb further as said main ingredients.

[Claim 3]

It is a piezoelectric-ceramics constituent containing a perovskite compound which uses Pb, Zr, Ti, Mn, and Nb as the main ingredients,

$Pb_{1-\alpha}[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ -- a table -- the bottom -- the time -- $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$, $0.02 \leq x \leq 0.15$, $0.48 \leq y \leq 0.62$, and $0.30 \leq z \leq 0.50$ -- come out and it is -- and

A piezoelectric-ceramics constituent, wherein the rate of change ΔF_0 of the next oscillating frequency F_0 is 0.10% or less in an absolute value before receiving a thermal shock from the outside and.

[Claim 4]

said piezoelectric-ceramics constituent -- as an accessory constituent -- Mn -- $MnCO_3$ conversion -- less than 0.65wt% (however, 0 is not included) and/or Cr -- Cr_2O_3 conversion -- less than 0.65wt% (however, 0 is not included) -- the containing piezoelectric-ceramics constituent according to any one of claims 1 to 3.

[Claim 5]

as an accessory constituent -- aluminum -- Al_2O_3 conversion -- less than 2.0wt% (however, 0 is not included) and/or Sc -- Sc_2O_3 conversion -- less than 2.0wt% (however, 0 is not included) -- the containing piezoelectric-ceramics constituent according to claim 4.

[Claim 6]

The piezoelectric-ceramics constituent according to any one of claims 1 to 5, wherein Curie-temperature T_c of said piezoelectric-ceramics constituent is not less than 340 **.

[Claim 7]

The piezoelectric-ceramics constituent according to any one of claims 1 to 6, wherein the mode of vibration of said piezoelectric-ceramics constituent is thickness slide vibration.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to the suitable piezoelectric-ceramics constituent for a resonator etc.

[Background of the Invention]

[0002]

The piezoelectric-ceramics constituent is widely used as a material of piezoelectric elements, such as a resonator, a filter, a resonator, an actuator, an ignition element, or an ultrasonic motor. Most piezoelectric-ceramics constituents put in practical use now comprise a ferroelectric which has perovskite structures, such as a PZT (PbZrO_3 - PbTiO_3 solid solution) system of a pyramidal quadratic system or a rhombohedral system, and PT (PbTiO_3) system, in near a room temperature.

[0003]

By the way, surface mount-ization of parts is progressing rapidly with the miniaturization of an electronic device including communication equipment in recent years. In the case of a surface mount, the piezoelectric element by which temporary mounting was carried out is soldered to a base. It is not desirable for the characteristics (for example, resonance frequency, oscillating frequency, etc.) of a piezoelectric element to shift from the early characteristic greatly after the soldering treatment accompanied by heating. For this reason, various examination is performed in order to raise the heat resistance of a piezoelectric-ceramics constituent (for example, refer to patent documents 1-6).

[0004]

For example, in the patent documents 1-3, after annealing the piezoelectric-ceramics constituent sintered compact of a PZT system at 0.8 or less time [of Curie temperature] temperature 0.4 or more times after polarization for 1 hour or more, grinding what passed at ordinary temperature for 48 hours or more, and considering it as a piezoelectric resonator is indicated.

While impressing and polarizing a not less than 3.5kV/mm direct-current electric field in the patent documents 4 in a 130-180 ** temperature requirement, It is indicated that the piezoelectric-ceramics constituent with it which has little electrical property change is obtained also at the soldering mounting temperature of about 280 ** by heat-treating at 220-280 ** where between the polarized electrodes of a polarization finishing sintered compact is short-circuited. [to the resonance frequency change by a temperature cycle] [little]

Where the inter-electrode one for polarization is short-circuited with the patent documents 5 and 6, heat-treating under the conditions that the product of heat treatment temperature and heat treating time becomes more than 1800 (** and time) is indicated under the temperature of 150-250 **.

[0005]

[Patent documents 1] JP,8-333158,A (a claim, an example)

[Patent documents 2] JP,8-333159,A (a claim, an example)

[Patent documents 3] JP,8-333160,A (a claim, an example)

[Patent documents 4] JP,11-209176,A (a claim, an example)

[Patent documents 5] JP,11-322419,A (a claim, an example)

[Patent documents 6] JP,11-322420,A (a claim, an example)

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0006]

As mentioned above, the piezoelectric-ceramics constituent is used for various uses, such as a resonator, a filter, and a resonator, but in using a piezoelectric-ceramics constituent as a resonator, oscillating frequency serves as an important element especially.

However, although the examination for making small the rate of change of the resonance frequency after a heat test is made in the patent documents 1-6, the consideration about the rate of change of the oscillating frequency after a heat test is not found.

Then, this invention makes it a technical problem to provide the piezoelectric-ceramics constituent excellent in the heat resistance suitably used as a resonator.

[Means for Solving the Problem]

[0007]

A basis of this purpose and this invention person were controlling a presentation of a piezoelectric-ceramics constituent, and manufacturing conditions of a piezoelectric-ceramics constituent, and before they received a thermal shock from the outside, they succeeded in obtaining a piezoelectric-ceramics constituent with the small rate of change ΔF_0 of the next oscillating frequency F_0 . Namely, this invention contains a perovskite compound which uses Pb, Zr, and Ti as the main ingredients, Before receiving a thermal shock from the outside, the rate of change ΔF_0 (the rate of change ΔF_0 of the oscillating frequency F_0 is only hereafter called " ΔF_0 ") of the next oscillating frequency F_0 is a piezoelectric-ceramics constituent characterized by being 0.10% or less in an absolute value.

It adds to Pb, Zr, and Ti and it is desirable to include Mn and/or Nb further as the main ingredients. What contains Mn and/or Nb as the main ingredients also in a PZT system ceramic composition has Curie-temperature T_c higher than a ceramic composition of not less than 340 ** and a statement in the patent documents 1-6 mentioned above. Thus, while potential over heat resistance chooses a high presentation, ΔF_0 becomes possible [obtaining a piezoelectric-ceramics constituent in which the outstanding heat resistance of 0.10% or less is shown] in an absolute value by controlling manufacturing conditions of a piezoelectric-ceramics constituent. A piezoelectric-ceramics constituent in this invention is preferred as a resonator. Here, a value of ΔF_0 in this invention is calculated for 24 hours based on a heat test. After the contents of the heat test wrap a piezoelectric-ceramics constituent in aluminum foil for 24 hours and being immersed in a 265 ** solder bath for 10 seconds, aluminum foil is removed, and it says that it makes it allow to stand at a room temperature for 24 hours, and ΔF_0 is calculated from each oscillating frequency measured a solder bath immersion front and after 24-hour neglect.

[0008]

a presentation of a piezoelectric-ceramics constituent -- $\text{Pb}\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z]\text{O}_3$ -- a table -- the bottom -- the time -- $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$, $0.02 \leq x \leq 0.15$, $0.48 \leq y \leq 0.62$, and $0.30 \leq z \leq 0.50$ -- it is -- things -- it is desirable . In this formula, it is desirable that it is $x+y+z=1$.

moreover -- as an accessory constituent -- Mn -- MnCO_3 conversion -- less than 0.65wt% (however, 0 is not included) and/or Cr -- Cr_2O_3 conversion -- less than 0.65wt% (however, 0 is not included) -- when containing makes ΔF_0 small, it is effective.

further -- again -- as an accessory constituent -- aluminum -- Al_2O_3 conversion -- less than 2.0wt% (however, 0 is not included) and/or Sc -- Sc_2O_3 conversion -- less than 2.0wt% (however, 0 is not included) -- it can contain.

The mode of vibration of a piezoelectric-ceramics constituent obtained by this invention can be

considered as thickness slide vibration.

[Effect of the Invention]

[0009]

According to this invention, the piezoelectric-ceramics constituent excellent in heat resistance can be obtained.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0010]

Hereafter, based on an embodiment, the piezoelectric-ceramics constituent by this invention is explained in detail.

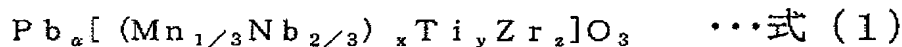
[0011]

<Chemical composition>

As for the piezoelectric-ceramics constituent by this invention, it is desirable to have the basic composition especially shown by the following formulas (1) including the perovskite compound which uses Pb, Zr, and Ti as the main ingredients. Chemical composition here says the final composition after sintering.

[0012]

[Equation 1]



式 (1) 中、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$ 、

$0.02 \leq x \leq 0.15$ 、

$0.48 \leq y \leq 0.62$ 、

$0.30 \leq z \leq 0.50$ である。

なお、式 (1) 中、 α 、 x 、 y および z はそれぞれモル比を表す。

[0013]

Next, the reason for limitation of α in a formula (1), x , y , and z is explained.

α which shows the amount of Pb(s) is taken as the range of $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$. It is difficult for α to obtain a precise sintered compact by less than 0.95. On the other hand, if α exceeds 1.02, at the time of calcination, there will be much volatilization of Pb and it will become difficult to obtain the sintered compact which has a uniform organization. Therefore, α is taken as the range of $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$. The desirable range of α is $0.96 \leq \alpha \leq 1.01$, and the more desirable range is $0.97 \leq \alpha \leq 1.00$.

x which determines the amount of Mn and the amount of Nb(s) is taken as the range of $0.02 \leq x \leq 0.15$. It is difficult for x to obtain a precise sintered compact by less than 0.02. On the other hand, if x exceeds 0.15, desired heat resistance cannot be obtained. Therefore, x is taken as the range of $0.02 \leq x \leq 0.15$. The desirable range of x is $0.03 \leq x \leq 0.12$, and a more desirable range is $0.05 \leq x \leq 0.11$.

y which shows Ti quantity is taken as the range of $0.48 \leq y \leq 0.62$. y cannot obtain good heat resistance by less than 0.48. On the other hand, if y exceeds 0.62, the coercive electric field E_c will become large, and it becomes difficult to carry out sufficient polarization. Therefore, y is taken as the range of $0.48 \leq y \leq 0.62$. The desirable range of y is $0.49 \leq y \leq 0.60$, and a more desirable range is $0.50 \leq y \leq 0.55$.

z which shows the amount of Zr is taken as the range of $0.30 \leq z \leq 0.50$. By less than 0.30, the coercive electric field E_c becomes large and z becomes difficult [it / to carry out sufficient polarization]. On the other hand, if z exceeds 0.50, desired heat resistance cannot be obtained. Therefore, z is taken as the range of $0.30 \leq z \leq 0.50$. The desirable range of z is $0.36 \leq z \leq 0.46$, and a more desirable range is $0.37 \leq z \leq 0.42$.

In a formula (1), it is desirable that it is $x+y+z=1$.

[0014]

The piezoelectric-ceramics constituent by this invention can contain Mn and/or Cr of the specified quantity as an accessory constituent. When content of Mn raises a degree of sintering, it is effective. When it contains Mn as an accessory constituent, the desirable amount of Mn, Less than 0.65wt% (however, 0 is not included) and the more desirable amount of Mn are less than 0.50wt% (however, 0 is not included) in MnCO_3 conversion to $\text{Pbalpha}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z]\text{O}_3$ in a formula (1). In MnCO_3 conversion, the still more desirable amount of Mn is 0.01 –

0.40wt%, and the much more desirable amount of Mn is 0.05 – 0.30wt%.

On the other hand, when heat treatment explained in full detail below is applied and Cr raises ΔF_0 , it is a good element. When it contains Cr, quantity of desirable Cr by Cr_2O_3 conversion to $\text{Pbalpha}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z]\text{O}_3$ in a formula (1) Less than 0.65wt%. (However, 0 not being included) and the more desirable amount of Cr(s) are less than 0.50wt% (however, 0 is not included). In Cr_2O_3 conversion, the still more desirable amount of Cr(s) is 0.01 – 0.30wt%, and the much more desirable amount of Cr(s) is 0.01 – 0.10wt%.

in addition — a case where compound addition of Mn and the Cr is carried out — the total quantity — 0.01 – 0.65wt% — desirable — 0.01 – 0.50wt% — more — desirable — 0.02 – 0.30wt% — it may be 0.02 – 0.20wt% much more desirably.

[0015]

In addition to above-mentioned Mn and/or Cr, aluminum and/or Sc of the specified quantity can be contained as an accessory constituent. Content of aluminum is effective at a point which raises intensity of a sintered compact. When it contains aluminum as an accessory constituent, desirable Al quantity, Less than 2.0wt% (however, 0 is not included) and more desirable Al quantity are less than 1.5wt% (however, 0 is not included) in $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ conversion to $\text{Pbalpha}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z]\text{O}_3$ in a formula (1). Still more desirable Al quantity is 0.3 – 1.0wt% in $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ conversion.

Content of Sc is effective at a point which raises intensity of a sintered compact like aluminum. When it contains Sc as an accessory constituent, the desirable amount of Sc, Less than 2.0wt% (however, 0 is not included) and the more desirable amount of Sc are less than 1.5wt% (however, 0 is not included) in Sc_2O_3 conversion to $\text{Pbalpha}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z]\text{O}_3$ in a formula (1). The still more desirable amount of Sc is 0.3 – 1.0wt% in Sc_2O_3 conversion.

[0016]

A piezoelectric-ceramics constituent by this invention may be made to contain SiO_2 as an accessory constituent further again. When content of SiO_2 raises intensity of ceramics, it is effective. When it contains SiO_2 , the desirable amount of SiO_2 , The still more desirable amount of SiO_2 of the more desirable amount of SiO_2 is 0.01 – 0.03wt% 0.005 – 0.040wt% 0.005 – 0.050wt% to $\text{Pbalpha}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z]\text{O}_3$ in a formula (1).

[0017]

A crystal system of a piezoelectric-ceramics constituent by this invention which has the above presentation is ***** near a room temperature. As for a piezoelectric-ceramics constituent by this invention, it is desirable for Curie-temperature T_c to be not less than 340 ** and not less than 350 more **.

[0018]

A piezoelectric-ceramics constituent by this invention which has the above presentation shows the outstanding heat resistance of $|\Delta F_0| \leq 0.1\%$ ($\leq [-0.1\% \text{ of }] \Delta F_0 \leq 0.1\%$), and is suitably used as a resonator.

[0019]

Here, the oscillating frequency F_0 in this invention has a relation of formula (2) – (5) shown below, when an equivalent circuit constant is used. An equivalent circuit of a piezoelectric resonator is shown in drawing 1. As for resonance impedance and L_1 , equivalent capacity and C_0

of equivalent inductances and C_1 are $[R_0]$ damping capacity among drawing 1.

[0020]

[Equation 2]

$$F0 = Fr \sqrt{1 + \frac{C_1}{C_0 + C_L}} \quad \dots \quad \text{式 (2)}$$

なお、式 (2) 中、 $F0$: 発振周波数、 Fr : 共振周波数、 C_1 : 直列容量、 C_0 : 並列容量である。 C_L は式 (5) で定義される。

[0021]

[Equation 3]

$$C_1 = \frac{Fa^2 - Fr^2}{Fa^2} Cd \quad \dots \quad \text{式 (3)}$$

なお、式 (3) 中、 C_1 : 直列容量、 Fa : 反共振周波数、 Fr : 共振周波数、 Cd : 自由容量である。

[0022]

[Equation 4]

$$C_0 = Cd - C_1 \quad \dots \quad \text{式 (4)}$$

なお、式 (4) 中、 C_0 : 並列容量、 Cd : 自由容量、 C_1 : 直列容量である。

[0023]

[Equation 5]

$$C_L = \frac{C_{L1} \cdot C_{L2}}{C_{L1} + C_{L2}} \quad \dots \text{式 (5)}$$

$$\Rightarrow \frac{C_{L1}}{2} \quad (C_{L1} = C_{L2})$$

なお、式 (5) 中、 C_{L1} : 負荷容量、 C_{L2} : 負荷容量である。

[0024]

As shown in a formula (2), the four parameters the resonance frequency F_r , series-capacitance C_1 , parallel capacity C_0 , and C_L influence the value of the oscillating frequency F_0 . And as shown in formula (3) - (5), two or more parameters are related to series-capacitance C_1 , parallel capacity C_0 , and C_L , respectively. Here, a resonator is used as an object for the reference signals (clock) of a microcomputer. Although that it is the important characteristic has the resonance frequency F_r and the natural electromechanical coupling coefficient k_{15} as a piezoelectric-ceramics constituent, in using a piezoelectric-ceramics constituent as a resonator, the oscillating frequency F_0 serves as the most important characteristic.

[0025]

Rate-of-change ΔF_r of the next resonance frequency F_r before a piezoelectric-ceramics constituent by this invention receives a thermal shock from the outside in addition to ΔF_0 . (Rate-of-change ΔF_r of the resonance frequency F_r only being hereafter called " ΔF_r ") and a value good also about the rate of change Δk_{15} (the rate of change Δk_{15} of the electromechanical coupling coefficient k_{15} is only hereafter called " Δk_{15} ") of the electromechanical coupling coefficient k_{15} are shown. Specifically, according to the piezoelectric-ceramics constituent by this invention, it can have the characteristic of $|\Delta F_r| \leq 0.1\%$ ($-0.1\% \leq \Delta F_r \leq 0.1\%$) and $|\Delta k_{15}| \leq 3\%$ ($\leq [-3\% \text{ of }] \Delta k_{15} \leq 3\%$) with the characteristic of $|\Delta F_0| \leq 0.1\%$. Therefore, a piezoelectric-ceramics constituent by this invention is suitably used also as a material of piezoelectric elements, such as uses other than a resonator, for example, a filter, a resonator, an actuator, an ignition element, or an ultrasonic motor. A value of ΔF_r and Δk_{15} in this invention is calculated for the 24 same hours as ΔF_0 mentioned above based on a heat test.

[0026]

<Manufacturing method>

Next, a desirable manufacturing method of a piezoelectric-ceramics constituent by this invention is explained to the process order.

In a manufacturing method of a piezoelectric-ceramics constituent described below, it is important to make conditions of a poling process and conditions of heat treatment into the following not to mention having mentioned a presentation of a piezoelectric-ceramics constituent above.

[0027]

(The end of precursor powder, weighing)

As a raw material of the main ingredients, powder of a compound which turns into an oxide with an oxide or heating is used. Specifically, PbO powder, TiO_2 powder, ZrO_2 powder, $MnCO_3$ powder, Nb_2O_5 powder, etc. can be used. Weighing is carried out, respectively so that it may become the presentation of a formula (1) the end of precursor powder.

next -- as opposed to gross weight of each powder by which weighing was carried out -- Mn as

an accessory constituent, and/or Cr — MnCO_3 and Cr_2O_3 conversion — less than 0.65wt% — it adds. As the precursor powder end of an accessory constituent, MnCO_3 powder, Cr_2O_3 powder, etc. can be used. In making SiO_2 contain, it prepares SiO_2 powder further. What is necessary is just to choose suitably mean particle diameter in each end of precursor powder in 0.1–3.0 micrometers.

It is good also considering powder of a multiple oxide containing not only the end of precursor powder it mentioned above but two sorts or more of metal as the end of precursor powder.

[0028]

(Temporary quenching)

After carrying out the wet blending of the end of precursor powder, temporary quenching which carries out predetermined time maintenance within the limits of 700–950 ** is performed. What is necessary is just to let atmosphere at this time be N_2 or the atmosphere. What is necessary is just to choose retention time of temporary quenching suitably in 0.5 to 5.0 hours. Mean particle diameter of about 0.5–2.0 micrometers pulverizes a temporary-quenching object to about 0.5–1.0 micrometer desirably after temporary quenching.

After mixing the precursor powder end of the precursor powder end of the main ingredients, and an accessory constituent, a case where temporary quenching was presented with both both was shown, but timing which adds the precursor powder end of an accessory constituent is not limited to what was mentioned above. for example, — first — powder of the main ingredients — weighing, mixing, and temporary quenching — and it grinds. And specified quantity addition of the precursor powder end of an accessory constituent is carried out, and it may be made to mix to powder of the main ingredients obtained after temporary-quenching grinding.

[0029]

(A granulation and shaping)

In order to perform a next forming cycle smoothly the end of a pulverized powder, a granulation is carried out to granulation. Under the present circumstances, a little suitable binders (PVA), for example, polyvinyl alcohol, are added in the end of a pulverized powder, and this is sprayed and it dries.

Subsequently, pressing of the granulation powder is carried out by a pressure of 200 – 300MPa, and a Plastic solid of desired shape is acquired.

[0030]

(Calcination)

After removing a binder added at the time of shaping, heating maintenance of the predetermined time Plastic solid is carried out within the limits of 1100–1250 **, and a sintered compact is obtained. What is necessary is just to let atmosphere at this time be N_2 or the atmosphere. What is necessary is just to choose heating retention time suitably in 0.5 to 4 hours.

[0031]

(Poling process)

A poling process is performed after forming an electrode for poling processes in a sintered compact. A poling process is 50–300 ** in temperature, and impresses an electric field of 1.0 – 2.0Ec (Ec is a coercive electric field) for 0.5 to 30 minutes to a sintered compact.

If poling process temperature will be less than 50 **, since Ec becomes high, polarization voltage will become high, and polarization will become difficult. On the other hand, if poling process temperature exceeds 300 **, since the insulation of insulation oil falls remarkably, polarization will become difficult. Therefore, poling process temperature shall be 50–300 **. A desirable poling process temperature is 60–250 **, and a more desirable poling process temperature is 80–200 **.

If an electric field to impress is less than 1.0Ec, polarization will not advance. On the other hand, if an electric field to impress exceeds 2.0Ec, actual voltage becomes high, it will become easy to carry out the dielectric breakdown of the sintered compact, and production of a piezoelectric-ceramics constituent will become difficult. Therefore, an electric field impressed in the case of a poling process is set to 1.0 – 2.0Ec. A desirable impressed electric field is 1.1 – 1.8Ec, and a

more desirable impressed electric field is $1.2 - 1.6E_c$. Here, the electric field E in the case of a ferroelectric and a relation of the electric polarization P are shown to drawing 2. As shown in drawing 2, when direction of an electric field is reversed and an electric field is impressed conversely, polarization is set to 0 by an electric field of $-E_c$. This electric field is the coercive electric field E_c .

[0032]

If poling process time will be less than 0.5 minute, polarization becomes insufficient and sufficient characteristic cannot be obtained. On the other hand, when poling process time exceeds 30 minutes, time which a poling process takes becomes long and productive efficiency is inferior. Therefore, poling process time is made into 0.5 to 30 minutes. Desirable poling process time is 0.7 to 20 minutes, and more desirable poling process time is 0.9 to 15 minutes.

A poling process is performed in insulation oil heated by temperature mentioned above, for example, a silicone oil bath. A polarization direction is determined according to the desired mode of vibration. Here, let a polarization direction be the direction shown in drawing 3 (a) to consider the mode of vibration as thickness slide vibration. Thickness slide vibration is vibration as shown in drawing 3 (b).

[0033]

(Heat treatment)

Next, a heat treatment process important for this invention is explained.

Heat treatment temperature is suitably set up within the limits of less than 0.68 or more time Curie-temperature T_c of Curie-temperature T_c . Depolarization will be carried out if heat treatment temperature becomes more than Curie-temperature T_c . Therefore, less than Curie-temperature T_c makes heat treatment temperature into 0.98 or less time of Curie-temperature T_c desirably. On the other hand, if heat treatment temperature is less than 0.68 time of Curie-temperature T_c , profits of this invention called improvement in heat-resistant by heat treatment cannot fully be enjoyed.

Desirable heat treatment temperature is 0.74 to 0.96 time the Curie-temperature T_c , and still more desirable heat treatment temperature is 0.80 to 0.90 time the Curie-temperature T_c . As mentioned above, Curie-temperature T_c of a piezoelectric-ceramics constituent of this invention is not less than 340 ** and not less than 350 more **.

[0034]

Heat treating time is made into 1 to 100 minutes in a heat treatment process in this embodiment. If heat treating time is less than 1 minute, an effect of improvement in heat-resistant by heat treatment cannot fully be enjoyed. On the other hand, if heat treating time exceeds 100 minutes, since time which a heat treatment process takes will become long, it is not desirable. Desirable heat treating time is 1 to 40 minutes, and still more desirable heat treating time is 1 to 20 minutes. As an example mentioned later shows, when heat treatment temperature is as higher as less than 0.74 or more time Curie-temperature T_c of Curie-temperature T_c , even if heat treating time is less than 30 minutes and a short time, an effect of improvement in heat-resistant by heat treatment can be enjoyed. On the other hand, it is desirable to make heat treating time into 30 minutes or more, when heat treatment temperature is as lower as less than 0.74 time of 0.68 or more time Curie-temperature T_c of Curie-temperature T_c .

And what is necessary is just to set heat treating time to heat treatment temperature in this heat treatment process become below 500 (** and time) about a product of heat treatment temperature and heat treating time. It is desirable to perform heat treatment after a poling process and before vibrating electrode formation. A heat treating atmosphere in particular is not limited and can be heat-treated, for example in the atmosphere. Heat treatment can be performed, for example using a reflow furnace.

[0035]

By passing through the above process, a piezoelectric-ceramics constituent in this invention can be obtained. A piezoelectric-ceramics constituent in this invention shows the outstanding characteristic of $|\Delta F_0| \leq 0.1\%$, $|\Delta F_r| \leq 0.1\%$, and $|\Delta k_{15}| \leq 3\%$. $|\Delta F_0|$ can be made into 0.075% or less and 0.05 more% or less by making more desirable a presentation, poling process conditions, and a heat treatment condition of a ceramic composition. Similarly, $|\Delta F_r|$ can be

made into 0.075% or less and 0.05 more% or less. | About ΔF_0 , they are 2% or less and 1 more% or less.

[0036]

A vibrating electrode is formed after a piezoelectric-ceramics constituent obtained after heat treatment is ground to desired thickness. Subsequently, after being cut by desired shape with a dicing saw etc., it will function as a piezoelectric element.

A piezoelectric-ceramics constituent in this invention is suitably used as a material of piezoelectric elements, such as a resonator, a filter, a resonator, an actuator, an ignition element, or an ultrasonic motor. Curie-temperature T_c is as high as not less than 340 ** especially, and a piezoelectric-ceramics constituent [in / in $|\Delta F_0|$ / 0.1% or less and low this invention] is suitably used as a resonator.

[Work example 1]

[0037]

On condition of the following, the piezoelectric-ceramics constituent in which the mode of thickness slide vibration is shown was produced, and the characteristic was evaluated.

As a starting material, PbO , TiO_2 , ZrO_2 , $MnCO_3$, Nb_2O_5 , and SiO_2 powder is prepared, After carrying out weighing so that it may become $Pb[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}Ti_{0.51}Zr_{0.39}]O_3$ first, as opposed to the gross weight of each powder by which weighing was carried out — SiO_2 —

0.02wt% and $MnCO_3$ — 0 — 0.7wt% — it added and wet blending was performed for 10 hours

using the ball mill. After fully drying the obtained slurry, temporary quenching held at 850 ** for 2 hours was performed among the atmosphere. Pulverizing powder was dried, after pulverizing with a ball mill until a temporary-quenching object becomes the mean particle diameter of 0.6 micrometer. To the dried pulverizing powder, a proper quantity of PVA(s) (polyvinyl alcohol) were added and corned as a binder. Granulation powder was fabricated by the pressure of 245MPa using 1 axis press-forming machine. After performing debinding processing to the acquired Plastic solid, it held at 1200 ** among the atmosphere for 2 hours, and the sintered compact with a 17.5 mm by 17.5 mm x thickness of 1.5 mm was obtained. Curie-temperature T_c of this sintered compact is 358 **.

[0038]

After grinding both sides of the sintered compact and being referred to as 0.5 mm in thickness, the 15 mm long and 5 mm wide specimen was obtained using the dicing saw. The electrode for poling processes was formed in the both-ends side (side in alignment with a longitudinal direction) of a specimen. Then, the poling process which impresses a 4.2kV/mm electric field (1.5Ec) for 1 minute in a 150 ** silicone oil bath was performed. The polarization direction was made into the direction shown in drawing 3 (a). Then, the electrode for poling processes was removed. The size of the specimen after electrotreatment is 0.5 mm in 15 mm by 4 mm x thickness.

[0039]

Subsequently, it heat-treated in the atmosphere on the conditions shown in Table 1 to a specimen. After grinding both sides of the specimen in which heat treatment was performed and being referred to as 0.3 mm in thickness, as shown in drawing 4 using a vacuum evaporator, the vibrating electrode 2 was formed in both sides (ground both sides) of the specimen 1. The vibrating electrode 2 comprises a 0.01-micrometer-thick Cr foundation layer and 2-micrometer-thick Ag. Drawing 4 is a sectional view (sectional view of a thickness direction) of the specimen 1. The lap of the upper and lower sides of the vibrating electrode 2 was 1.5 mm.

[0040]

Then, the piezoelectric element with a 4 mm by 0.7 mm x thickness of 0.3 mm was started from the above specimen 1. In this way, the oscillating frequency F_0 of the obtained piezoelectric element was measured. The oscillating frequency F_0 was measured using the frequency counter (Agilent Technologies make 53181A).

[0041]

Subsequently, after wrapping a piezoelectric element in aluminum foil and being immersed in a

265 ** solder bath for 10 seconds, the piezoelectric element was taken out from aluminum foil and it was made to allow to stand among the 24-hour atmosphere at a room temperature, in order to evaluate the heat resistance of each piezoelectric element. After this heat test, again, the oscillating frequency F0 was measured and $\Delta F0$ was calculated based on above-mentioned formula (2) - (5) (the oscillating circuit used the oscillating circuit of Colpitts). The result is shown in Table 1. It could be $C_{L1}=C_{L2}=22\text{pF}$ ($C_L=11\text{pF}$) among the formula (2). Here, C_L is supplied from other than a piezoelectric element, and is not changed before and after a heat test. $\Delta F0$ was calculated in the same procedure also by the following examples.

[0042]

(Comparative example)

Except for the point which did not heat-treat, the element as a comparative example was produced on the same conditions as the above. $\Delta F0$ was calculated also about the element of the comparative example. The result is also collectively shown in Table 1.

[0043]

[Table 1]

試料No.	MnCO ₃ (wt%)	$\Delta F0$ (%)	熱処理
1	0	-0.17	なし
2	0.05	-0.17	
3	0.20	-0.40	
4	0.30	-0.38	
5	0.50	-0.42	
6	0.70	-0.51	
7	0	-0.11	あり 熱処理条件: 305°C=0.85T _c 、 10min
8	0.05	-0.01	
9	0.20	-0.03	
10	0.30	-0.03	
11	0.50	-0.03	
12	0.70	-0.12	

分極処理条件:

温度150°Cのシリコンオイル浴中で、4. 2kV/mmの電界(1. 5Ec)を1分間印加

[0044]

As shown in Table 1, the value of $\Delta F0$ is greatly different by the sample (sample No.1-6) which did not heat-treat, and the heat-treated sample (sample No.7-12). The addition of MnCO₃ as an accessory constituent also showed changing $\Delta F0$.

sample No.8 which has the presentation which this invention recommends and performed specific heat treatment - 11 - it has checked that the outstanding characteristic of $\leq [-0.05\%$ of]

$\Delta F_0 \leq 0.05\%$ was shown further $\leq [0.1\% \text{ of }] \Delta F_0 \leq 0.1\%$. [and] here -- as an accessory constituent -- MnCO_3 -- $0.05\text{wt}\%$ -- especially about sample No.8 added, that the value in which ΔF_0 was excellent with -0.01% is shown attracts attention.

[Work example 2]

[0045]

as opposed to the gross weight of each [after carrying out weighing of the end of precursor powder so that it may become $\text{Pb}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.10}\text{Ti}_{0.51}\text{Zr}_{0.39}]\text{O}_3$] powder -- SiO_2 -- $0.02\text{wt}\%$ and Cr_2O_3 -- $0 - 0.7\text{wt}\%$ -- it added. The piezoelectric element was produced in the same procedure as Example 1 using this end of precursor powder. However, a poling process shall be performed by impressing the electric field of $1.5E_c$ for 1 minute in a 150 ** silicone oil bath, and a heat treatment condition shall be shown in Table 2. The Curie temperature of the obtained piezoelectric element is 357 **.

Then, ΔF_0 was calculated on the same conditions as Example 1. The result is shown in Table 2. The value of the electric field impressed on the occasion of a poling process was also shown in Table 2. Although the value of the actually impressed electric field is different for every piezoelectric element, each electric field in the case of a poling process is $1.5E_c$.

[0046]

[Table 2]

試料No.	Cr_2O_3 (wt%)	電界 (kV/mm)	ΔF_0 (%)	熱処理
13	0	2.6	-0.17	なし
14	0.05	2.6	-0.17	
15	0.10	3.5	-0.17	
16	0.20	3.7	-0.24	
17	0.30	3.8	-0.22	
18	0.50	3.5	-0.26	
19	0.70	3.5	-0.55	
20	0	2.6	-0.11	あり 熱処理条件: $305^\circ\text{C}=0.85T_c$ 、 10min
21	0.05	2.6	-0.02	
22	0.10	3.5	-0.03	
23	0.20	3.7	-0.03	
24	0.30	3.8	-0.03	
25	0.50	3.5	-0.04	
26	0.70	3.5	-0.11	

分極処理条件:

温度 150°C のシリコンオイル浴中で、 $1.5E_c$ の電界を1分間印加

[0047]

As shown in Table 2, by sample No.13 which is not heat-treating – some 19, the effect of improvement in ΔF_0 by content of Cr cannot be acquired. However, about sample No.20–26 which heat-treated, ΔF_0 is smaller than sample No.20 in which the direction of sample No.21 containing Cr of the specified quantity – 25 does not contain Cr. and Cr_2O_3 as an accessory constituent — 0.05 – 0.50wt% — added sample No. — 21–25 show the outstanding characteristic of $\Delta F_0 \leq \pm 0.05\%$. Thereby, it has checked that Cr was an element good when heat treatment is applied and ΔF_0 is raised. However, in order to have made ΔF_0 into 0.1% or less in the absolute value since ΔF_0 became -0.11% when the addition of Cr_2O_3 became 0.70wt% (sample No.26), it has checked that it was effective to use less than 0.65wt% by Cr_2O_3 conversion as for the amount of Cr(s).

[0048]

Here, the result of having calculated ΔF_r and Δk_{15} is summarized in Table 3, and is shown about sample No.7–12 produced in Examples 1 and 2, and 20–26. ΔF_r and Δk_{15} were calculated in the following procedures.

The resonance frequency F_r was measured using the impedance analyzer (Agilent Technologies make 4294A). The electromechanical coupling coefficient k_{15} was measured using the impedance analyzer (Agilent Technologies make 4294A) in about 4 MHz of test frequencies. The electromechanical coupling coefficient k_{15} was calculated based on the formula (6) shown below.

After it wraps the piezoelectric element as sample No.7–12, and 20–26 in aluminum foil after measuring the resonance frequency F_r and the electromechanical coupling coefficient k_{15} , respectively, and being immersed in a 265 °C solder bath for 10 seconds, the piezoelectric element was taken out from aluminum foil and it was made to allow to stand among the 24-hour atmosphere at a room temperature. After this heat test, again, the resonance frequency F_r and the electromechanical coupling coefficient k_{15} were measured, and ΔF_r and Δk_{15} were calculated. ΔF_r and Δk_{15} were calculated in the same procedure also by following Examples 3.

[0049]

[Table 3]

試料No.	副成分 (wt%)		ΔFr (%)	Δk_{15} (%)	熱処理
7	MnCO ₃	0	0.11	-1.10	あり 熱処理条件: 305°C=0.85T _c 、 10min
8		0.05	0.01	-0.69	
9		0.20	0.05	-0.60	
10		0.30	0.06	-0.60	
11		0.50	0.06	-0.65	
12		0.70	0.11	-1.20	
20	Cr ₂ O ₃	0	0.12	-1.10	あり 熱処理条件: 305°C=0.85T _c 、 10min
21		0.05	0.03	-0.58	
22		0.10	0.04	-0.49	
23		0.20	0.01	-0.60	
24		0.30	0.03	-0.70	
25		0.50	0.02	-0.70	
26		0.70	0.04	-1.05	

[0050]

[Equation 6]

$$k_{15} = \sqrt{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{Fr}{Fa} \cot\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{Fr}{Fa}\right)}$$

…式 (6)

なお、式 (6) 中、F r : 共振周波数、F a : 反共振周波数である。

[0051]

Table 3 showed that ΔFr and Δk_{15} deteriorated, when a MnCO₃ addition was 0.70wt% (sample No.12). When the addition of Cr₂O₃ was 0.70wt% (sample No.26), it turned out that Δk_{15} deteriorates.

The sample (sample No.8-11, 21-25) which, on the other hand, has an addition of the addition of MnCO₃, and Cr₂O₃ within limits which this invention recommends all, ΔFr was able to have

the outstanding value of $-0.1\% \leq \Delta Fr \leq 0.1\%$ and $\Delta k \leq [\Delta k_{15} - 1.0\% \text{ of } \Delta k_{15}] \leq 1.0\%$.

[Work example 3]

[0052]

The piezoelectric element was produced on the same conditions as the above-mentioned Example 2 except the conditions of a poling process and heat treatment having been shown in Table 4, and having fixed the addition of Cr_2O_3 to 0.5wt%. The Curie temperature of the obtained piezoelectric element is 366 °C.

And the heat test was done on the same conditions as Example 2. The characteristic change before and behind a heat test is shown in Table 4.

[0053]

[Table 4]

試料No.	熱処理条件			$\Delta F0$ (%)	ΔFr (%)	$\Delta k15$ (%)	分極処理条件			
	温度(°C)	時間(min)	温度(°C)×時間 (h)				温度(°C)	時間(min)	温度(°C)×時間 (h)	電界(kV/mm)
27	—	—	—	-0.15	0.12	-3.4	150	15	37.5	2.8 [1.3Ec]
28	300	10	50.0	-0.08	0	-1.2				
29	350		58.3	-0.06	-0.05	-0.3				
30	—	—	—	-0.14	0.10	-2.8	150	15	37.5	3.3 [1.5Ec]
31	300	10	50.0	-0.09	-0.01	-1.1				
32	350		58.3	-0.05	-0.03	-0.4				
33	300	10	50.0	-0.07	0	-0.8	200	10	33.3	2.7 [1.5Ec]
34	350		58.3	-0.06	-0.01	-0.4				
35	300	10	50.0	-0.08	0.01	-0.9	250	2	8.3	2.0 [1.5Ec]
36	350		58.3	-0.04	-0.01	-0.4				

Ec:抗電界

[0054]

ΔF_0 , ΔF_r , and Δk_{15} are changed by fluctuating the conditions of a poling process and heat treatment, as shown in Table 4. The effective thing has been checked when obtaining the piezoelectric element which excelled [control / a presentation and not only a heat treatment condition but / of poling process conditions] in the heatproof by this example.

[0055]

Although the above-mentioned example showed the case where the mode of vibration obtained the piezoelectric-ceramics constituent of thickness slide vibration to the example, of course, it is also possible to obtain the piezoelectric-ceramics constituent which has thickness longitudinal oscillation mode and double wave mode by making a polarization direction etc. into a predetermined thing.

[Brief Description of the Drawings]

[0056]

[Drawing 1] It is a figure showing the equivalent circuit of a piezoelectric resonator.

[Drawing 2] It is a figure showing the electric field in the case of a ferroelectric, and the relation of electric polarization.

[Drawing 3] It is a figure for explaining a polarization direction.

[Drawing 4] It is a sectional view (sectional view of a thickness direction) of the specimen after the vibrating electrode was formed in up-and-down both sides.

[Description of Notations]

[0057]

1 -- A specimen, 2 -- Vibrating electrode

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4169203号
(P4169203)

(45) 発行日 平成20年10月22日(2008.10.22)

(24) 登録日 平成20年8月15日(2008.8.15)

(51) Int. Cl.

F I

CO4B 35/49 (2006.01)

CO4B 35/49 Q

HO1L 41/187 (2006.01)

HO1L 41/18 1 O 1 F

請求項の数 8 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2004-241632 (P2004-241632)	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成16年8月20日 (2004. 8. 20)		T D K株式会社
(65) 公開番号	特開2005-119945 (P2005-119945A)		東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(43) 公開日	平成17年5月12日 (2005. 5. 12)	(74) 代理人	100100077
審査請求日	平成17年8月10日 (2005. 8. 10)		弁理士 大場 充
(31) 優先権主張番号	特願2003-331915 (P2003-331915)	(72) 発明者	東 智久
(32) 優先日	平成15年9月24日 (2003. 9. 24)		東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	D K株式会社内
			廣瀬 正和
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T
			D K株式会社内
		審査官	三崎 仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Pb, Zr, Ti, Mn, Nbを主成分とするペロブスカイト化合物を含む圧電磁器組成物であって、

$Pb_{\alpha}[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ で表したとき、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.48 \leq y \leq 0.62$ 、 $0.30 \leq z \leq 0.50$ 、であり、かつ、副成分としてCrをCr₂O₃換算で0.65wt%以下（但し、0を含まず）含むとともに、

外部からの熱衝撃を受ける前および後の発振周波数F₀の変化率ΔF₀が絶対値で0.10%以下であることを特徴とする圧電磁器組成物。

10

【請求項2】

副成分としてAlをAl₂O₃換算で2.0wt%以下（但し、0を含まず）および／またはScをSc₂O₃換算で2.0wt%以下（但し、0を含まず）含むことを特徴とする請求項1に記載の圧電磁器組成物。

【請求項3】

前記圧電磁器組成物のキュリー温度T_cは340℃以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の圧電磁器組成物。

【請求項4】

前記圧電磁器組成物の振動モードは厚みすべり振動であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の圧電磁器組成物。

20

【請求項5】

$0.95 \leq \alpha \leq 1.01$ 、 $0.49 \leq y \leq 0.60$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の圧電磁器組成物。

【請求項6】

$0.95 \leq \alpha \leq 1.00$ であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の圧電磁器組成物。

【請求項7】

外部からの熱衝撃を受ける前および後の電気機械結合係数 k_{15} の変化率 Δk_{15} が絶対値で2%以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の圧電磁器組成物。

10

【請求項8】

副成分としてMnを MnCO_3 換算で0.40wt%以下(但し、0を含まず)含むことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の圧電磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レゾネータ等に好適な圧電磁器組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

圧電磁器組成物は、レゾネータ、フィルタ、共振子、アクチュエータ、着火素子あるいは超音波モータ等の圧電素子の材料として広く用いられている。現在実用化されている圧電磁器組成物のほとんどは、室温付近において正方晶系または菱面体晶系のPZT(PbZrO_3 - PbTiO_3 固溶体)系やPT(PbTiO_3)系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体から構成されている。

20

【0003】

ところで、近年、通信機器を含めた電子装置の小型化に伴い部品の表面実装化が急激に進んでいる。表面実装の際、基盤に仮実装された圧電素子は半田付けされる。加熱を伴う半田付け処理の後において、圧電素子の特性(例えば共振周波数、発振周波数等)が初期の特性から大きくずれることは望ましくない。このため、圧電磁器組成物の耐熱性を向上させるために種々の検討が行われている(例えば、特許文献1～6参照)。

30

【0004】

例えば、特許文献1～3では、PZT系の圧電磁器組成物焼結体を分極後にキュリー温度の0.4倍以上0.8倍以下の温度で1時間以上アニールした後、常温で48時間以上経過したものを研磨して圧電共振子とすることが開示されている。

特許文献4には、130～180℃の温度範囲で、3.5kV/mm以上の直流電界を印加して分極するとともに、分極済み焼結体の分極電極間を短絡させた状態で220～280℃で熱処理することで、280℃近傍の半田付け実装温度でも電気特性変化が少なく、かつ温度サイクルによる共振周波数変化も少ない圧電磁器組成物が得られることが開示されている。

特許文献5、6には、分極用電極間を短絡させた状態で150～250℃の温度下で、熱処理温度と熱処理時間の積が1800(℃・時間)以上となるような条件下で熱処理することが開示されている。

40

【0005】

【特許文献1】特開平8-333158号公報(特許請求の範囲、実施例)

【特許文献2】特開平8-333159号公報(特許請求の範囲、実施例)

【特許文献3】特開平8-333160号公報(特許請求の範囲、実施例)

【特許文献4】特開平11-209176号公報(特許請求の範囲、実施例)

【特許文献5】特開平11-322419号公報(特許請求の範囲、実施例)

【特許文献6】特開平11-322420号公報(特許請求の範囲、実施例)

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述したように、圧電磁器組成物は、レゾネータ、フィルタ、共振子等、様々な用途で用いられているが、圧電磁器組成物をレゾネータとして用いる場合には発振周波数が特に重要な要素となる。

しかしながら、特許文献1～6では、耐熱試験後の共振周波数の変化率を小さくするための検討がなされているが、耐熱試験後の発振周波数の変化率についての考慮は見当たらない。

そこで本発明は、レゾネータとして好適に用いられる耐熱性に優れた圧電磁器組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

かかる目的のもと、本発明者は、圧電磁器組成物の組成および圧電磁器組成物の製造条件を制御することで、外部からの熱衝撃を受ける前および後の発振周波数 F_0 の変化率 ΔF_0 が小さい圧電磁器組成物を得ることに成功した。すなわち、本発明は、Pb、Zr、Tiを主成分とするペロブスカイト化合物を含み、外部からの熱衝撃を受ける前および後の発振周波数 F_0 の変化率 ΔF_0 （以下、発振周波数 F_0 の変化率 ΔF_0 を単に「 ΔF_0 」という）が絶対値で0.10%以下であることを特徴とする圧電磁器組成物である。

Pb、Zr、Tiに加えて、Mnおよび/またはNbを主成分としてさらに含むことが望ましい。PZT系磁器組成物のなかでも、Mnおよび/またはNbを主成分として含むものはキュリー温度 T_c が340℃以上と、上述した特許文献1～6中に記載の磁器組成物よりも高い。このように、耐熱性に対するポテンシャルが高い組成を選択するとともに、圧電磁器組成物の製造条件を制御することで、 ΔF_0 が絶対値で0.10%以下という優れた耐熱性を示す圧電磁器組成物を得ることが可能となる。本発明における圧電磁器組成物はレゾネータとして好適である。

ここで、本発明における ΔF_0 の値は、24時間耐熱試験に基づいて求めたものである。この24時間耐熱試験の内容は、圧電磁器組成物をアルミ箔で包み265℃のはんだ浴に10秒間浸漬した後アルミ箔を除去し、24時間室温で放置させるというものであり、はんだ浴浸漬前と24時間放置後に測定された各発振周波数から ΔF_0 を求めている。

【0008】

圧電磁器組成物の組成は $Pb_\alpha[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ で表したとき、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$ 、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.48 \leq y \leq 0.62$ 、 $0.30 \leq z \leq 0.50$ であり、副成分としてCrを Cr_2O_3 換算で0.65wt%以下（但し、0を含まず）含むことが、 ΔF_0 を小さくする上で有効である。この式において、 $x + y + z = 1$ であることが望ましい。

さらにまた、副成分としてAlを Al_2O_3 換算で2.0wt%以下（但し、0を含まず）および/またはScを Sc_2O_3 換算で2.0wt%以下（但し、0を含まず）含むことができる。また、副成分としてMnを $MnCO_3$ 換算で0.40wt%以下（但し、0を含まず）含むことができる。

本発明により得られる圧電磁器組成物の振動モードは、厚みすべり振動とすることができ

る。本発明において、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.01$ 、 $0.49 \leq y \leq 0.60$ であることが好ましく、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.00$ であることがより好ましい。

また本発明の圧電磁器組成物は、 ΔF_0 が絶対値で0.10%以下という特性と、外部からの熱衝撃を受ける前および後の電気機械結合係数 k_{15} の変化率 Δk_{15} が絶対値で2%以下という特性を兼備することができる。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、耐熱性に優れた圧電磁器組成物を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、実施の形態に基づいて本発明による圧電磁器組成物について詳細に説明する。

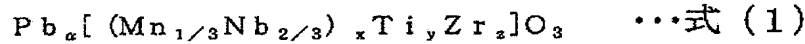
【0011】

<化学組成>

本発明による圧電磁器組成物は、Pb、Zr、Tiを主成分とするペロブスカイト化合物を含み、特に、以下の式(1)で示される基本組成を有することが望ましい。ここでいう化学組成は焼結後における最終組成をいう。

【0012】

【数1】



10

式(1)中、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$ 、

$0.02 \leq x \leq 0.15$ 、

$0.48 \leq y \leq 0.62$ 、

$0.30 \leq z \leq 0.50$ である。

なお、式(1)中、 α 、 x 、 y および z はそれぞれモル比を表す。

【0013】

20

次に、式(1)中における α 、 x 、 y および z の限定理由を説明する。

Pb量を示す α は、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$ の範囲とする。 α が 0.95 未満では、緻密な焼結体を得ることが困難である。一方、 α が 1.02 を超えると焼成時にPbの揮発が多く、均一な組織を有する焼結体を得ることが困難となる。よって、 α は、 $0.95 \leq \alpha \leq 1.02$ の範囲とする。 α の望ましい範囲は $0.96 \leq \alpha \leq 1.01$ 、より望ましい範囲は $0.97 \leq \alpha \leq 1.00$ である。

Mn量およびNb量を決定する x は、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ の範囲とする。 x が 0.02 未満では、緻密な焼結体を得ることが困難である。一方、 x が 0.15 を超えると、所望の耐熱性を得ることができない。よって、 x は、 $0.02 \leq x \leq 0.15$ の範囲とする。 x の望ましい範囲は $0.03 \leq x \leq 0.12$ 、より望ましい範囲は $0.05 \leq x \leq 0.11$ である。

30

Ti量を示す y は、 $0.48 \leq y \leq 0.62$ の範囲とする。 y が 0.48 未満では、良好な耐熱性を得ることができない。一方、 y が 0.62 を超えると抗電界 E_c が大きくなり、十分な分極をすることが困難となる。よって、 y は、 $0.48 \leq y \leq 0.62$ の範囲とする。 y の望ましい範囲は $0.49 \leq y \leq 0.60$ 、より望ましい範囲は $0.50 \leq y \leq 0.55$ である。

Zr量を示す z は、 $0.30 \leq z \leq 0.50$ の範囲とする。 z が 0.30 未満では抗電界 E_c が大きくなり、十分な分極をすることが困難となる。一方、 z が 0.50 を超えると、所望の耐熱性を得ることができない。よって、 z は、 $0.30 \leq z \leq 0.50$ の範囲とする。 z の望ましい範囲は $0.36 \leq z \leq 0.46$ 、より望ましい範囲は $0.37 \leq z \leq 0.42$ である。

40

式(1)において、 $x + y + z = 1$ であることが望ましい。

【0014】

また、本発明による圧電磁器組成物は、副成分として所定量のMnおよび/またはCrを含有することができる。Mnの含有は焼結性を向上させる上で有効である。副成分としてMnを含有する場合において、望ましいMn量は、式(1)中の $\text{Pb}_\alpha[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z]\text{O}_3$ に対して MnCO_3 換算で 0.65 wt\% 以下(但し、0を含まず)、より望ましいMn量は 0.50 wt\% 以下(但し、0を含まず)である。さらに望ましいMn量は MnCO_3 換算で $0.01 \sim 0.40 \text{ wt\%}$ 、より一層望ましいMn量は $0.05 \sim 0.30 \text{ wt\%}$ である。

50

一方、Crは、以下に詳述する熱処理を適用した場合に $\Delta F0$ を向上させる上で良好な元素である。Crを含有する場合において、望ましいCrの量は式(1)中の $Pb_{\alpha}[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ に対して Cr_2O_3 換算で0.65wt%以下(但し、0を含まず)、より望ましいCr量は0.50wt%以下(但し、0を含まず)である。さらに望ましいCr量は Cr_2O_3 換算で0.01~0.30wt%、より一層望ましいCr量は0.01~0.10wt%である。

なお、MnおよびCrを複合添加する場合には合計量を0.01~0.65wt%、望ましくは0.01~0.50wt%、より望ましくは0.02~0.30wt%、より一層望ましくは0.02~0.20wt%とする。

【0015】

上記したMnおよび/またはCrに加えて、副成分として所定量のAlおよび/またはScを含有することができる。Alの含有は焼結体の強度を向上させる点で有効である。副成分としてAlを含有する場合において、望ましいAl量は、式(1)中の $Pb_{\alpha}[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ に対して Al_2O_3 換算で2.0wt%以下(但し、0を含まず)、より望ましいAl量は1.5wt%以下(但し、0を含まず)である。さらに望ましいAl量は Al_2O_3 換算で0.3~1.0wt%である。

またScの含有はAlと同様に焼結体の強度を向上させる点で有効である。副成分としてScを含有する場合において、望ましいSc量は、式(1)中の $Pb_{\alpha}[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ に対して Sc_2O_3 換算で2.0wt%以下(但し、0を含まず)、より望ましいSc量は1.5wt%以下(但し、0を含まず)である。さらに望ましいSc量は Sc_2O_3 換算で0.3~1.0wt%である。

【0016】

さらにまた、本発明による圧電磁器組成物に副成分として SiO_2 を含有させてもよい。 SiO_2 の含有はセラミックスの強度を向上させる上で有効である。 SiO_2 を含有する場合において、望ましい SiO_2 量は、式(1)中の $Pb_{\alpha}[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_xTi_yZr_z]O_3$ に対して0.005~0.050wt%、より望ましい SiO_2 量は0.005~0.040wt%、さらに望ましい SiO_2 量は0.01~0.03wt%である。

【0017】

以上の組成を有する本発明による圧電磁器組成物は、結晶系が室温付近で正方晶である。また、本発明による圧電磁器組成物はキュリー温度 T_c が340℃以上、さらには350℃以上であることが望ましい。

【0018】

以上の組成を有する本発明による圧電磁器組成物は、 $|\Delta F0| \leq 0.1\%$ ($-0.1\% \leq \Delta F0 \leq 0.1\%$) という優れた耐熱性を示し、レゾネータとして好適に用いられる。

【0019】

ここで、本発明における発振周波数 $F0$ は、等価回路定数を用いると以下に示す式(2)~(5)の関係がある。なお、圧電共振子の等価回路を図1に示しておく。図1中、 R_0 は共振インピーダンス、 L_1 は等価インダクタンス、 C_1 は等価容量、 C_0 は制動容量である。

【0020】

10

20

30

40

【数2】

$$F0 = Fr \sqrt{1 + \frac{C_1}{C_0 + C_L}} \quad \dots \text{式 (2)}$$

なお、式(2)中、F0：発振周波数、Fr：共振周波数、C₁：直列容量、C₀：並列容量である。C_Lは式(5)で定義される。

10

【0021】

【数3】

$$C_1 = \frac{Fa^2 - Fr^2}{Fa^2} Cd \quad \dots \text{式 (3)}$$

なお、式(3)中、C₁：直列容量、Fa：反共振周波数、Fr：共振周波数、Cd：自由容量である。

20

【0022】

【数4】

$$C_0 = Cd - C_1 \quad \dots \text{式 (4)}$$

なお、式(4)中、C₀：並列容量、Cd：自由容量、C₁：直列容量である。

30

【0023】

【数5】

$$C_L = \frac{C_{L1} \cdot C_{L2}}{C_{L1} + C_{L2}} \quad \dots \text{式 (5)}$$

$$\Rightarrow \frac{C_{L1}}{2} \quad (C_{L1} = C_{L2})$$

40

なお、式(5)中、C_{L1}：負荷容量、C_{L2}：負荷容量である。

【0024】

式(2)に示すように、共振周波数Fr、直列容量C₁、並列容量C₀、C_Lという4つのパラメータが発振周波数F0の値を左右する。そして、式(3)～(5)に示すように、直列容量C₁、並列容量C₀、C_Lにはそれぞれ複数のパラメータが関係している。ここ

50

で、レゾネータはマイコンの基準信号（クロック）用として使用されるものである。圧電磁器組成物として共振周波数 F_r や電気機械結合係数 k_{15} が重要な特性であることはもちろんであるが、圧電磁器組成物をレゾネータとして使用する場合には発振周波数 F_0 が最も重要な特性となる。

【0025】

また、本発明による圧電磁器組成物は、 ΔF_0 に加え、外部からの熱衝撃を受ける前および後の共振周波数 F_r の変化率 ΔF_r （以下、共振周波数 F_r の変化率 ΔF_r を単に「 ΔF_r 」という）および電気機械結合係数 k_{15} の変化率 Δk_{15} （以下、電気機械結合係数 k_{15} の変化率 Δk_{15} を単に「 Δk_{15} 」という）についても良好な値を示す。具体的には、本発明による圧電磁器組成物によれば、 $|\Delta F_0| \leq 0.1\%$ という特性とともに、 $|\Delta F_r| \leq 0.1\%$ （ $-0.1\% \leq \Delta F_r \leq 0.1\%$ ）および $|\Delta k_{15}| \leq 3\%$ （ $-3\% \leq \Delta k_{15} \leq 3\%$ ）という特性を兼備することができる。よって、本発明による圧電磁器組成物は、レゾネータ以外の用途、例えばフィルタ、共振子、アクチュエータ、着火素子あるいは超音波モータ等の圧電素子の材料としても好適に用いられる。なお、本発明における ΔF_r および Δk_{15} の値は、上述した ΔF_0 と同様の24時間耐熱試験に基づいて求めたものである。

【0026】

<製造方法>

次に、本発明による圧電磁器組成物の望ましい製造方法について、その工程順に説明する。

なお、以下に述べる圧電磁器組成物の製造方法において、圧電磁器組成物の組成を上述したものとするのはもちろんのこと、分極処理の条件および熱処理の条件を以下のものとするのが重要である。

【0027】

（原料粉末、秤量）

主成分の原料として、酸化物または加熱により酸化物となる化合物の粉末を用いる。具体的には PbO 粉末、 TiO_2 粉末、 ZrO_2 粉末、 $MnCO_3$ 粉末、 Nb_2O_5 粉末等を用いることができる。原料粉末は式（1）の組成となるように、それぞれ秤量する。

次に、秤量された各粉末の総重量に対して、副成分としての Mn および／または Cr を、 $MnCO_3$ 、 Cr_2O_3 換算で0.65wt%以下添加する。副成分の原料粉末としては $MnCO_3$ 粉末、 Cr_2O_3 粉末等を用いることができる。また、 SiO_2 を含有させる場合には、さらに SiO_2 粉末を準備する。各原料粉末の平均粒径は0.1～3.0 μm の範囲で適宜選択すればよい。

なお、上述した原料粉末に限らず、2種以上の金属を含む複合酸化物の粉末を原料粉末としてもよい。

【0028】

（仮焼）

原料粉末を湿式混合した後、700～950℃の範囲内で所定時間保持する仮焼を行う。このときの雰囲気は N_2 または大気とすればよい。仮焼の保持時間は0.5～5.0時間の範囲で適宜選択すればよい。仮焼後、仮焼体を例えば平均粒径0.5～2.0 μm 程度、望ましくは0.5～1.0 μm 程度まで粉碎する。

なお、主成分の原料粉末と副成分の原料粉末を混合した後に、両者をともに仮焼に供する場合について示したが、副成分の原料粉末を添加するタイミングは上述したものに限定されるものではない。例えば、まず主成分の粉末のみを秤量、混合、仮焼および粉碎する。そして、仮焼粉碎後に得られた主成分の粉末に、副成分の原料粉末を所定量添加し混合するようにしてもよい。

【0029】

（造粒・成形）

粉碎粉末は、後の成形工程を円滑に実行するために顆粒に造粒される。この際、粉碎粉末に適当なバインダ、例えばポリビニルアルコール（PVA）を少量添加し、これを噴霧

、乾燥する。

次いで、造粒粉末を200～300MPaの圧力で加圧成形し、所望の形状の成形体を得る。

【0030】

(焼成)

成形時に添加したバインダを除去した後、1100～1250℃の範囲内で所定時間成形体を加熱保持し焼結体を得る。このときの雰囲気はN₂または大気とすればよい。加熱保持時間は0.5～4時間の範囲で適宜選択すればよい。

【0031】

(分極処理)

焼結体に分極処理用の電極を形成した後、分極処理を行う。分極処理は、50～300℃の温度で、1.0～2.0Ec (Ecは抗電界)の電界を焼結体に対して0.5～30分間印加する。

分極処理温度が50℃未満になると、Ecが高くなるため分極電圧が高くなり、分極が困難になる。一方、分極処理温度が300℃を超えると、絶縁オイルの絶縁性が著しく低下するため分極が困難となる。よって、分極処理温度は50～300℃とする。望ましい分極処理温度は60～250℃、より望ましい分極処理温度は80～200℃である。

また、印加する電界が1.0Ecを下回ると分極が進行しない。一方、印加する電界が2.0Ecを超えると実電圧が高くなって焼結体が絶縁破壊しやすくなり、圧電磁器組成物の作製が困難となる。よって、分極処理の際に印加する電界は1.0～2.0Ecとする。望ましい印加電界は1.1～1.8Ec、より望ましい印加電界は1.2～1.6Ecである。ここで、強誘電体の場合における電界Eと電気分極Pの関係を図2に示しておく。図2に示すように、電界の向きを反転し電界を逆に印加した場合に-Ecの電界で分極が0となる。この電界が抗電界Ecである。

【0032】

分極処理時間が0.5分未満となると、分極が不十分となって十分な特性を得ることができない。一方、分極処理時間が30分を超えると分極処理に要する時間が長くなり、生産効率が劣る。よって、分極処理時間は0.5～30分とする。望ましい分極処理時間は0.7～20分、より望ましい分極処理時間は0.9～15分である。

分極処理は、上述した温度に加熱された絶縁オイル、例えばシリコンオイル浴中で行う。なお、分極方向は所望の振動モードに応じて決定する。ここで、振動モードを厚みすべり振動としたい場合には、分極方向を図3(a)に示した方向とする。厚みすべり振動とは、図3(b)に示すような振動である。

【0033】

(熱処理)

次に、本発明にとって重要な熱処理工程について説明する。

熱処理温度は、キュリー温度Tcの0.68倍以上キュリー温度Tc未満の範囲内で適宜設定する。熱処理温度がキュリー温度Tc以上になると脱分極されてしまう。よって、熱処理温度はキュリー温度Tc未満、望ましくはキュリー温度Tcの0.98倍以下とする。一方、熱処理温度がキュリー温度Tcの0.68倍を下回ると、熱処理による耐熱性向上という本発明の利益を十分に享受することができない。

望ましい熱処理温度はキュリー温度Tcの0.74～0.96倍、さらに望ましい熱処理温度はキュリー温度Tcの0.80～0.90倍である。なお、上述したように本発明の圧電磁器組成物はキュリー温度Tcが340℃以上、さらには350℃以上である。

【0034】

また、本実施の形態における熱処理工程において、熱処理時間は1～100分とする。熱処理時間が1分未満だと、熱処理による耐熱性向上という効果を十分に享受することができない。一方、熱処理時間が100分を超えると、熱処理工程に要する時間が長くなるため好ましくない。望ましい熱処理時間は1～40分、さらに望ましい熱処理時間は1～20分である。後述する実施例で示すように、熱処理温度がキュリー温度Tcの0.74

倍以上キュリー温度 T_c 未満と高めである場合には、熱処理時間が30分未満と短時間であっても、熱処理による耐熱性向上という効果を享受することができる。一方、熱処理温度がキュリー温度 T_c の0.68倍以上キュリー温度 T_c の0.74倍未満と低めである場合には、熱処理時間を30分以上とすることが望ましい。

そして、この熱処理工程では、熱処理温度と熱処理時間との積を500(℃・時間)以下となるように熱処理温度と熱処理時間を設定すればよい。なお、熱処理は、分極処理後、かつ振動電極形成前に行うことが望ましい。熱処理雰囲気は特に限定されるものではなく、例えば大気中で熱処理を行うことができる。また、熱処理は、例えばリフロー炉を用いて行うことができる。

【0035】

以上の工程を経ることで、本発明における圧電磁器組成物を得ることができる。本発明における圧電磁器組成物は、 $|\Delta F_0| \leq 0.1\%$ 、 $|\Delta F_r| \leq 0.1\%$ 、 $|\Delta k_{15}| \leq 3\%$ という優れた特性を示す。磁器組成物の組成、分極処理条件および熱処理条件をより望ましいものとするすることで、 $|\Delta F_0|$ を0.075%以下、さらには0.05%以下とすることができる。同様に、 $|\Delta F_r|$ を0.075%以下、さらには0.05%以下とすることができる。 $|\Delta k_{15}|$ については2%以下、さらには1%以下とすることができる。

【0036】

熱処理後に得られた圧電磁器組成物は、所望の厚さまで研磨された後、振動電極が形成される。次いで、ダイシングソー等で所望の形状に切断された後、圧電素子として機能することとなる。

本発明における圧電磁器組成物は、レゾネータ、フィルタ、共振子、アクチュエータ、着火素子あるいは超音波モータ等の圧電素子の材料として好適に用いられる。特に、キュリー温度 T_c が340℃以上と高く、かつ $|\Delta F_0|$ が0.1%以下と低い本発明における圧電磁器組成物はレゾネータとして好適に用いられる。

【実施例1】

【0037】

以下の条件で、厚みすべり振動のモードを示す圧電磁器組成物を作製し、その特性を評価した。

出発原料として、 PbO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $MnCO_3$ 、 Nb_2O_5 および SiO_2 粉末を準備し、まず $Pb[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}Ti_{0.51}Zr_{0.39}]O_3$ となるように秤量した後、秤量された各粉末の総重量に対して SiO_2 を0.02wt%、 $MnCO_3$ を0~0.7wt%添加し、ボールミルを用いて湿式混合を10時間行った。得られたスラリーを十分に乾燥させた後、大気中、850℃で2時間保持する仮焼を行った。仮焼体が平均粒径0.6 μm になるまでボールミルにより微粉碎した後、微粉碎粉末を乾燥させた。乾燥させた微粉碎粉末に、バインダとしてPVA(ポリビニルアルコール)を適量加え、造粒した。造粒粉末を1軸プレス成形機を用いて245MPaの圧力で成形した。得られた成形体に対して脱バインダ処理を行った後、大気中、1200℃で2時間保持して、縦17.5mm×横17.5mm×厚さ1.5mmの焼結体を得た。この焼結体のキュリー温度 T_c は358℃である。

【0038】

焼結体の両面を研磨して厚さ0.5mmとした後、ダイシングソーを用いて縦15mm×横5mmの試験片を得た。試験片の両端面(長手方向に沿った側面)に分極処理用の電極を形成した。その後、150℃のシリコンオイル浴中で4.2kV/mmの電界(1.5Ec)を1分間印加する分極処理を行った。なお、分極方向は、図3(a)に示した方向とした。続いて、分極処理用の電極を除去した。なお、電極除去後の試験片のサイズは縦15mm×横4mm×厚さ0.5mmである。

【0039】

次いで、試験片に対し表1に示す条件で大気中で熱処理を行った。熱処理が施された試験片の両面を研磨し、厚さ0.3mmとした後、真空蒸着装置を用いて図4に示すようにに

試験片 1 の両面(研磨された両面)に振動電極 2 を形成した。振動電極 2 は厚さ $0.01\mu\text{m}$ の Cr 下地層と厚さ $2\mu\text{m}$ の Ag とから構成される。なお、図 4 は、試験片 1 の断面図(厚さ方向の断面図)である。また、振動電極 2 の上下の重なりは 1.5mm とした。

【0040】

続いて、以上の試験片 1 から縦 4mm × 横 0.7mm × 厚さ 0.3mm の圧電素子を切り出した。こうして得られた圧電素子の発振周波数 F_0 を測定した。発振周波数 F_0 は周波数カウンタ(アジレントテクノロジー社製 53181A)を用いて測定した。

【0041】

次いで、各圧電素子の耐熱性を評価するために、圧電素子をアルミ箔で包み、 265°C のはんだ浴に 10 秒間浸漬した後に圧電素子をアルミ箔から取り出し室温で 24 時間大気中放置させた。この耐熱試験の後、再度、発振周波数 F_0 を測定し、上記した式(2)～(5)に基づき ΔF_0 を求めた(発振回路はコルピッツの発振回路を用いた)。その結果を表 1 に示す。なお、式(2)中、 $C_{L1}=C_{L2}=22\text{pF}$ ($C_L=11\text{pF}$) とした。ここで、 C_L は圧電素子以外から供給するもので、耐熱試験の前後で変動するものではない。なお、以下の実施例でも、同様の手順で ΔF_0 を求めた。

【0042】

(比較例)

熱処理を施さなかった点を除き、上記と同様の条件で比較例としての素子を作製した。比較例の素子についても、 ΔF_0 を求めた。その結果も表 1 に併せて示す。

【0043】

【表 1】

試料No.	MnCO ₃ (wt%)	ΔF_0 (%)	熱処理
1	0	-0.17	なし
2	0.05	-0.17	
3	0.20	-0.40	
4	0.30	-0.38	
5	0.50	-0.42	
6	0.70	-0.51	
7	0	-0.11	あり 熱処理条件: $305^\circ\text{C}=0.85T_c$ 、 10min
8	0.05	-0.01	
9	0.20	-0.03	
10	0.30	-0.03	
11	0.50	-0.03	
12	0.70	-0.12	

分極処理条件:

温度 150°C のシリコンオイル浴中で、 4.2kV/mm の電界 (1.5Ec) を 1 分間印加

【0044】

表 1 に示すように、熱処理を行わなかった試料(試料 No. 1～6)と熱処理を行った

試料（試料No. 7～12）とでは、 $\Delta F 0$ の値が大きく相違している。また、副成分としての $MnCO_3$ の添加量によっても、 $\Delta F 0$ が変動することがわかった。

そして、本発明が推奨する組成を有し、かつ特定の熱処理を行った試料No. 8～11は、 $-0.1\% \leq \Delta F 0 \leq 0.1\%$ 、さらには $-0.05\% \leq \Delta F 0 \leq 0.05\%$ という優れた特性を示すことが確認できた。ここで、副成分として $MnCO_3$ を $0.05\text{wt}\%$ 添加した試料No. 8については、 $\Delta F 0$ が -0.01% と、特に優れた値を示していることが注目される。

【実施例2】

【0045】

原料粉末を、 $Pb[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.10}Ti_{0.51}Zr_{0.39}]O_3$ となるように秤量した後、各粉末の総重量に対して SiO_2 を $0.02\text{wt}\%$ 、 Cr_2O_3 を $0\sim 0.7\text{wt}\%$ 添加した。この原料粉末を用いて実施例1と同様の手順で圧電素子を作製した。但し、分極処理は 150°C のシリコンオイル浴中で 1.5Ec の電界を1分間印加することにより行い、また熱処理条件は表2に示すものとした。得られた圧電素子のキュリー温度は 357°C である。

その後、実施例1と同様の条件で $\Delta F 0$ を求めた。その結果を表2に示す。なお、表2には分極処理の際に印加した電界の値も示した。実際に印加した電界の値は各圧電素子毎に相違するが、分極処理の際の電界はいずれも 1.5Ec である。

【0046】

【表 2】

試料No.	Cr ₂ O ₃ (wt%)	電界 (kV/mm)	ΔF0 (%)	熱処理
13	0	2.6	-0.17	なし
14	0.05	2.6	-0.17	
15	0.10	3.5	-0.17	
16	0.20	3.7	-0.24	
17	0.30	3.8	-0.22	
18	0.50	3.5	-0.26	
19	0.70	3.5	-0.55	
20	0	2.6	-0.11	あり 熱処理条件: 305°C=0.85T _c 、 10min
21	0.05	2.6	-0.02	
22	0.10	3.5	-0.03	
23	0.20	3.7	-0.03	
24	0.30	3.8	-0.03	
25	0.50	3.5	-0.04	
26	0.70	3.5	-0.11	

10

20

分極処理条件:

温度150°Cのシリコンオイル浴中で、1.5Ecの電界を1分間印加

30

【0047】

表2に示すように、熱処理を行っていない試料No. 13~19によっては、Crの含有によるΔF0の向上という効果を得ることができない。ところが、熱処理を行った試料No. 20~26については、所定量のCrを含有している試料No. 21~25の方が、Crを含有していない試料No. 20よりもΔF0が小さい。そして、副成分としてのCr₂O₃を0.05~0.50wt%添加した試料No. 21~25は-0.05%≤ΔF0≤0.05%という優れた特性を示す。これにより、Crは熱処理を適用した場合にΔF0を向上させる上で良好な元素であることが確認できた。但し、Cr₂O₃の添加量が0.70wt% (試料No. 26) になると、ΔF0が-0.11%となることから、ΔF0を絶対値で0.1%以下とするには、Cr量はCr₂O₃換算で0.65wt%以下とすることが有効であることが確認できた。

40

【0048】

ここで、実施例1、2で作製した試料No. 7~12、20~26について、ΔFrおよびΔk15を求めた結果を表3にまとめて示しておく。ΔFrおよびΔk15は以下の手順で求めた。

共振周波数Frはインピーダンスアナライザ (アジレントテクノロジー社製4294A) を用いて測定した。また、電気機械結合係数k15は測定周波数約4MHzにおいてインピーダンスアナライザ (アジレントテクノロジー社製4294A) を用いて測定した。

50

なお、電気機械結合係数 k_{15} は以下に示す式 (6) に基づき求めた。

共振周波数 F_r および電気機械結合係数 k_{15} をそれぞれ測定した後、試料 No. 7～12、20～26 としての圧電素子をアルミ箔で包み、265℃のはんだ浴に10秒間浸漬した後に圧電素子をアルミ箔から取り出し室温で24時間大気中放置させた。この耐熱試験の後、再度、共振周波数 F_r および電気機械結合係数 k_{15} を測定し、 ΔF_r および Δk_{15} を求めた。なお、以下の実施例3でも、同様の手順で ΔF_r および Δk_{15} を求めた。

【0049】

【表3】

試料No.	副成分 (wt%)		ΔF_r (%)	Δk_{15} (%)	熱処理
7	MnCO ₃	0	0.11	-1.10	あり 熱処理条件: 305°C=0.85T _c 、 10min
8		0.05	0.01	-0.69	
9		0.20	0.05	-0.60	
10		0.30	0.06	-0.60	
11		0.50	0.06	-0.65	
12		0.70	0.11	-1.20	
20	Cr ₂ O ₃	0	0.12	-1.10	あり 熱処理条件: 305°C=0.85T _c 、 10min
21		0.05	0.03	-0.58	
22		0.10	0.04	-0.49	
23		0.20	0.01	-0.60	
24		0.30	0.03	-0.70	
25		0.50	0.02	-0.70	
26		0.70	0.04	-1.05	

【0050】

【数6】

$$k_{15} = \sqrt{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{Fr}{Fa} \cot\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{Fr}{Fa}\right)}$$

…式 (6)

なお、式 (6) 中、 F_r : 共振周波数、 F_a : 反共振周波数である。

【0051】

表3から、MnCO₃添加量が0.70wt%の場合(試料No.12)には ΔF_r および Δk_{15} が劣化することがわかった。また、Cr₂O₃の添加量が0.70wt%の場

合（試料No. 26）には $\Delta k15$ が劣化することがわかった。

一方、 $MnCO_3$ の添加量、 Cr_2O_3 の添加量が本発明が推奨する範囲内にある試料（試料No. 8～11、21～25）はいずれも、 ΔFr が $-0.1\% \leq \Delta Fr \leq 0.1\%$ 、 $\Delta k15$ が $-1.0\% \leq \Delta k15 \leq 1.0\%$ という優れた値を兼備することができた。

【実施例3】

【0052】

分極処理および熱処理の条件を表4に示すものとし、かつ Cr_2O_3 の添加量を0.5 wt %に固定した以外は、上記実施例2と同様の条件で圧電素子を作製した。得られた圧電素子のキュリー温度は366℃である。

そして、実施例2と同様の条件で耐熱試験を行った。耐熱試験前後の特性変化を表4に示す。 10

【0053】

【表 4】

試料No.	熱処理条件			ΔF0 (%)	ΔFr (%)	Δk15 (%)	分極処理条件			
	温度(°C)	時間(min)	温度(°C)×時間 (h)				温度(°C)	時間(min)	温度(°C)×時間 (h)	電界(kV/mm)
27	—	—	—	-0.15	0.12	-3.4	150	15	37.5	2.8 [1.3Ec]
28	300	10	50.0	-0.08	0	-1.2	150	15	37.5	2.8 [1.3Ec]
29	350		58.3	-0.06	-0.05	-0.3	150	15	37.5	2.8 [1.3Ec]
30	—	—	—	-0.14	0.10	-2.8	150	15	37.5	3.3 [1.5Ec]
31	300	10	50.0	-0.09	-0.01	-1.1	150	15	37.5	3.3 [1.5Ec]
32	350		58.3	-0.05	-0.03	-0.4	150	15	37.5	3.3 [1.5Ec]
33	300	10	50.0	-0.07	0	-0.8	200	10	33.3	2.7 [1.5Ec]
34	350		58.3	-0.06	-0.01	-0.4	200	10	33.3	2.7 [1.5Ec]
35	300	10	50.0	-0.08	0.01	-0.9	250	2	8.3	2.0 [1.5Ec]
36	350		58.3	-0.04	-0.01	-0.4	250	2	8.3	2.0 [1.5Ec]

Ec:抗電界

表4に示すように分極処理および熱処理の条件を変動させることで ΔF_0 、 ΔF_r 、 Δk_{15} も変動する。本実施例により、組成および熱処理条件のみならず、分極処理条件の制御も耐熱に優れた圧電素子を得る上で有効であることが確認できた。

【0055】

なお、上記の実施例では振動モードが厚みすべり振動の圧電磁器組成物を得る場合を例に示したが、分極方向等を所定のものとする事で、厚み縦振動モードや倍波モードを有する圧電磁器組成物を得ることももちろん可能である。

【図面の簡単な説明】

【0056】

【図1】 圧電共振子の等価回路を示す図である。

10

【図2】 強誘電体の場合における、電界と電気分極の関係を示す図である。

【図3】 分極方向を説明するための図である。

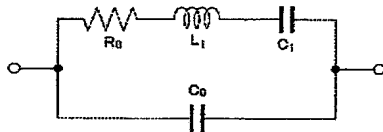
【図4】 上下両面に振動電極が形成された後の試験片の断面図（厚さ方向の断面図）である。

【符号の説明】

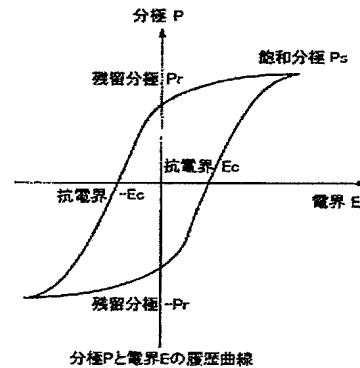
【0057】

1…試験片、2…振動電極

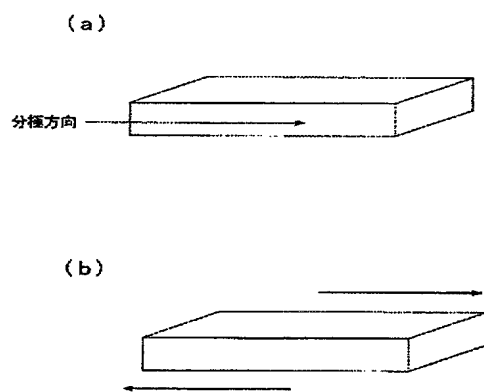
【図1】



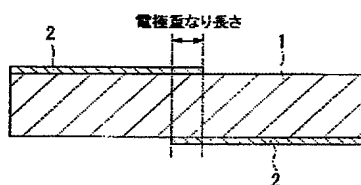
【図2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-103674 (JP, A)
特開2001-181033 (JP, A)
特開2002-068834 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B35/49-35/493
H01L41/187

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

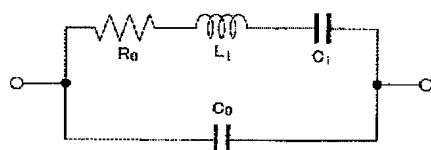
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

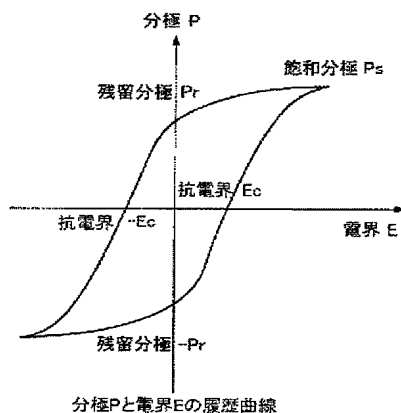
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

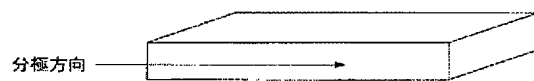


[Drawing 2]



[Drawing 3]

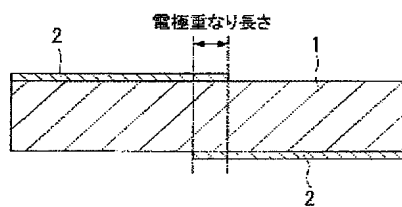
(a)



(b)



[Drawing 4]



[Translation done.]